

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-016072

(43)Date of publication of application : 27.01.1982

(51)Int.Cl.

C09D 5/40

C09C 3/10

(21)Application number : 55-071872

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 26.05.1980

(72)Inventor : BABA TOSHIKI

(54) METAL PIGMENT COMPOSITION FOR ELECTROSTATIC COATING PAINT AND PREPARATION OF THE SAME**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a metal pigment composition for an electrostatic coating paint with excellent electrical insulating property, by the polymn. of a compd. having a polymerizable double bond and an epoxy group in a specified org. compd. followed by the coating of the surface of a metal pigment with the resulting polymer.

CONSTITUTION: In obtaining a polymer (B) by the reaction of a compd. (A) having a polymerizable double bond and an epoxy group, the compd. A is polymerized in the presence of a polymn. initiator in an org. solvent in which the compd. A is soluble but the polymer B is insoluble. A metal pigment composition of dielectric strength $\geq 30\text{kV}$ is obtd. by coating a metal pigment with the polymer B. It is pref. to use 1.0W30pts.wt. polymer B for 100pts.wt. metal pigment, because at less than 1.0pts.wt., it is impossible to obtain necessary dielectric strength while at more than 30pts.wt., cost is increased without enhancement in performance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—16072

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 5/40
C 09 C 3/10

識別記号

庁内整理番号
7455—4 J
7016—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982) 1月27日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 静電塗装塗料用金属顔料組成物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭55—71872
⑰ 出 願 昭55(1980) 5月26日
⑱ 発 明 者 馬場利明

大和郡山市小泉町671の52
⑲ 出 願 人 東洋アルミニウム株式会社
大阪市東区南久太郎町4丁目25
番地の1
⑳ 代 理 人 弁理士 鎌田文二

明 細 書

1. 発明の名称

静電塗装塗料用金属顔料組成物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 重合性二重結合を有し、かつ、少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物Aを反応させ、生成した重合物Bによつて金属顔料粒子表面を被覆し、耐電圧が30 kV以上であることを特徴とする静電塗装塗料用金属顔料組成物。

(2) 金属顔料の金属分100重量部に対し、金属顔料粒子表面を被覆する重合物Bが1～30重量部である特許請求の範囲第1項記載の静電塗装塗料用金属顔料組成物。

(3) 重合性二重結合を有し、かつ、少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物Aを反応させ、生成した重合物Bを得るにあつて、化合物Aが可溶で、かつ、重合物Bが実質的に不溶である有機溶剤中において、重合開始剤の存在下で化合物Aを重合させて、金属顔料の表面を重合物Bで被覆

させ、耐電圧が30 kV以上であることを特徴とする静電塗装塗料用金属顔料組成物の製造方法。

(4) 金属顔料の金属分100重量部に対し、金属顔料粒子表面を被覆する重合物^Bが1～30重量部である特許請求の範囲第3項記載の静電塗装塗料用金属顔料組成物の製造方法。

(5) 化合物Aを60～200℃において反応させ、重合物^Bを生成させる特許請求の範囲第3項または第4項のいずれか一つに記載の静電塗装塗料用金属顔料組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、優れた電気絶縁性を有することを目的とした静電塗装塗料用金属顔料組成物およびその製造方法に関するものである。

従来、金属顔料は建築、弱電機器、機械設備、船舶、自動車等に対する塗装に広く用いられているが、塗装の方法は、特に省資源の立場から、近年塗着効率の優れた静電塗装法が大幅に採用されてきており、さらに塗着効率を向上させるために、高電圧、静電霧化型の塗装機も導入されつつある。

(1)

(2)

したがって、時代の要請に対応できるような電気絶縁性の優れた金属顔料が望まれている。すなわち、従来の金属顔料を、高印加電圧（たとえば90 kV以上）で静電塗装する場合、金属顔料粒子が導線のように連結を起し、電流が塗料中をアース側へ流れてしまい、必要な電圧が印加できなくなってしまうことが認められるので、このような現象を起さなくする目的から、塗料系全体を絶縁したり、塗料管を細長くしたり、塗料組成（樹脂、添加剤、溶剤等の種類または混合割合等）を改良したり、また、金属顔料粒子表面に絶縁被膜をつけたり（たとえば、特公昭43-5803号、米国特許第3,389,116号）、さらに、金属顔料の添加量を少なくしたりして、金属顔料の連結を防いでいるが、危険性の問題、塗料を補給できないこと、金属顔料の連結を完全に防ぐことができないこと、金属顔料の色調が悪くなること、または、必要な金属感が得られないこと等の欠点があり、満足すべき静電塗装塗料用金属顔料は未だ得られていない。

(3)

であつて、この際の重合性単量体として、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、オレイン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン等があり、アクリル酸エステルには、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸シクロヘキシル、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート等を例示することができ、また、メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステ

(5)

この発明は、このような従来の金属顔料の欠点を除くためになされたものであり、重合性二重結合を有し、かつ、少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物Aを反応させ、生成した重合物Bによつて金属顔料粒子表面を被覆し、耐電圧が30 kV以上であることを特徴とする静電塗装塗料用金属顔料組成物およびその製造方法を提供するものである。

以下にこの発明の詳細を述べる。

この発明に用いられる金属顔料は、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、またはこれらの合金が用いられ、その形状はフレーク状のものが一般的であるが特に限定するものではない。また、重合性二重結合を有し、かつ、少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物Aとしては、エポキシ化ポリブタジエン、グリシジルアクリレート、グリシジلمetakリレート、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド等が挙げられるが、これらと他の重合性単量体との混合物を用いて共重合させることも勿論可能

(4)

アリル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸シクロヘキシル等を挙げることができる。

この発明で示した耐電圧とは、図に示すような装置を用いて測定したものである。すなわち、内径dが1.0 mmで長さLが15.0 mmのガラス管Gの両端に、導線W₁およびW₂をそれぞれ貫通させた2個のゴム栓P₁およびP₂によつて、後述する試料含有塗料Sを封じ込み、導線W₁の先端および導線W₂の先端距離すなわち導線間隔Dを13.0 mmに設定し、まず5 kVの電圧を印加し、その後5 kVごとに1分間ずつ保ちながら、順次60 kVまで電圧を上昇させる。この間に、試料含有塗料S中の金属顔料を通じてのアース側への電流漏れの有無を電流計（図には省略）によつて確めながら、電流漏れが起り始める前の最大電圧をもつて耐電圧とした。ここで、試料含有塗料Sとは、日本ライヒホルド社製アクリディック47-712を80重量部と、同社製スーパーベツカミンJ-820の

(6)

20重量部とを混合し、この混合物80重量部にn-ブタノール20重量部を加えたもの100重量部に対して、試料金属顔料組成物を金属換算で3重量部を添加混合した塗料である。

つぎに、金属顔料を被覆する重合物の量としては、金属顔料の100重量部に対し、1.0～30重量部が好ましい。なぜならば、1.0未満であればこの発明の目的に必要な耐電圧が得られず、また、30を超えてもコストアップになるだけで性能面で特に向上することはないからである。

この発明に用いる有機溶剤は、脂肪族系炭化水素、芳香族系炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテル等が挙げられるが、脂肪族系炭化水素としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット等を、芳香族系炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等を、ハロゲン化炭化水素としては、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン、パークロルエチレン、トリクロルエチレン等を、アルコールとしては、メタノール、エタ

(7)

った高濃度の金属顔料を配合した塗料も何らの障害もなく塗装することができ、塗料中への分散性および再分散性も優れた静電塗装塗料用金属顔料組成物であつた。

以下に実施例および比較例を示す。

〔実施例1〕

2ℓの四つ口フラスコに、エポキシ化ポリブタジエン1.9g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート2.9g、アクリル酸0.7g、ミネラルスピリット1000g、アルペースト（東洋アルミ社製：HS-2、金属分72.0%）250gを入れ、窒素ガスを導入しながら攪拌混合する。系内の温度を80℃に昇温する。80℃に昇温後、 α - α' -アゾビスイソブチロニトリルを1g添加し、80℃で6時間反応させる。反応終了後、混合液をろ過濃縮し、樹脂被覆アルミニウムペーストを得た。これを分析すると樹脂被覆アルミニウム分は69.0%であつた。

この樹脂被覆アルミニウムペーストをn-ヘキサンで洗浄ろ過し、パウダー化後、混酸（塩酸／

(9)

ノール、n-プロピルアルコール、n-ブタノール等を、ケトンとしては、2-プロパノン、2-ブタノン等を、エステルとしては、酢酸エチル、酢酸プロピル等を、エーテルとしては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等を例示することができる。

さらに重合開始剤としては、ジ- ϵ -ブチルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド、 ϵ -ブチルヒドロペルオキシド等の有機過酸化物のほか、 α - α' -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を挙げることができ、化合物Aを重合物Bとするための反応温度は、60～200℃が好適であり、それより低い温度または高い温度では反応速度または重合開始剤効率が低下する。また、この際の反応雰囲気は、重合効率を高める目的から、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを用いることが望ましい。

この発明によつて得られた重合物Bを被覆した金属顔料は、耐電圧性に優れ、従来から問題のあ

(8)

硝酸／水＝1／1／2）でアルミニウム分を溶解し、残った樹脂分をろ過、乾燥し、秤量したところ、アルミニウム100重量部に対して、1.2重量部被覆されていることが認められた。

〔実施例2〕

2ℓの四つ口フラスコに、エポキシ化ポリブタジエン3.5g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート5.1g、アクリル酸1.4g、ミネラルスピリット1000g、アルペースト（東洋アルミ社製：HS-2、金属分72.0%）250gを入れ、以後実施例1と同様にして樹脂被覆アルペーストを得た。得られた樹脂被覆アルペーストを同様に分析した結果、樹脂被覆アルミニウム分は67.0%であり、被覆樹脂量はアルミニウム100重量部に対して3.2重量部であつた。

〔実施例3〕

2ℓの四つ口フラスコに、グリシジルメタクリレート6.5g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート9.5g、アクリル酸2.5g、ミネラルスピリット1000g、アルペースト（東洋アルミ社製

00

：HS-2、金属分72.0%）250gを入れ、以後、実施例1と同様にして樹脂被覆アルベーストを得た。得られた樹脂被覆アルベーストを同様に分析した結果、樹脂被覆アルミニウム分は61.0%であり、被覆樹脂量はアルミニウム100重量部に対して7.3重量部であつた。

〔比較例1〕

2ℓの四つ口フラスコに、エポキシ化ポリブタジエン1.3g、1,6-ヘキサジオールジアクリレート2.2g、アクリル酸0.7g、ミネラルスピリット1000g、アルベースト（東洋アルミ社製：HS-2、金属分72.0%）250gを入れ、以後、実施例1と同様にして樹脂被覆アルベーストを得た。得られた樹脂被覆アルベーストを同様に分析した結果、樹脂被覆アルミニウム分は73.0%であり、被覆樹脂量はアルミニウム100重量部に対して0.7重量部であつた。

〔実施例4〕

前記実施例1～3、比較例1、およびこれらに使用した未処理アルベースト（東洋アルミ社製：

HS-2、金属分72.0%）について前記耐電圧測定法によつて耐電圧を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

	耐電圧 (kV)
実施例 1	35
" 2	60 以上
" 3	60 以上
比較例 1	25
未処理アルベースト	15

〔実施例5〕

前記実施例2で製造した樹脂被覆アルミニウムベースト、それに使用した未処理アルミニウムベーストを配合した以下組成の塗料をミニベル型静電塗装機で塗装すると、未処理アルベーストを配合した塗料は電流がリークして塗れなかつたが、樹脂被覆アルミニウムベーストを配合した塗料は問題なく塗装出来た。

塗料：アクリディック47-712を80重量部と、スーパーベツカミンJ-820を20重量部とを

011

012

混合したものを、キシレン/メチルイソブチルケトン/ジアセトンアルコールの比が60:25:15である溶剤によつて、フオードカットNo.4で12秒になるよう希釈し、アルミニウム配合量がアルミニウム分として樹脂固形分の15%であるように、アルミニウムベーストを加え、電気抵抗は0.2MΩ（ランズバーグ234型、ペイントコンダクティブテスター）のもの。

塗装条件：日本ランズバーグ社ターボ型ミニベル、印加電圧90kV、塗出量200cc/分。

〔実施例6〕

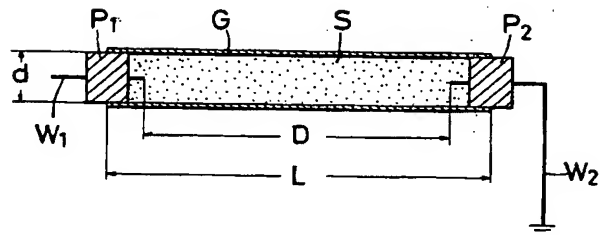
実施例5において、塗料への樹脂被覆アルミニウムベーストの配合量のみを23%に上げたものを同様にミニベル型静電塗装機で塗装したが、電流漏れがなく問題なく塗装出来た。

4 図面の簡単な説明

図は耐電圧測定装置の断面図である。

d…内径、D…導線間隔、G…ガラス管、L…ガラス管長、P₁、P₂…ゴム栓、S…試料含有塗料、W₁、W₂…導線。

013



手続補正書(自発)

昭和56年8月19日

特許庁長官 鳥田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和55年特許願第71872号

2. 発明の名称

静電塗装塗料用金属顔料組成物およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1
氏名(名称) 東洋アルミニウム株式会社

4. 代理人

住所 〒542 大阪市南区日本橋筋1丁目31番地

氏名 (7420) 代理人 鎌田 文二

電話大阪 06 (631) 0021 (代答)

5.

昭和 年 月 日 (発送日)

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書

8. 補正の内容

別紙の通り

補正の内容

1. 明細書中、つぎの4箇所の「アルペースト(東洋アルミ社製)」を「アルペースト〔登録商標〕(東洋アルミニウム社製アルミニウムペースト)」と補正します。

頁	行
9	10~11
10	9
"	20
11	11

2. 明細書中、つぎの9箇所の「アルペースト」を「アルミニウムペースト」と補正します。

頁	行
10	11
"	12
11	2
"	3
"	13
"	14
"	20
12	第1表
"	下から6

(1)

3. 明細書、第11頁、第20行目、

「東洋アルミ社製」を「東洋アルミニウム社製」と補正します。